

УДК 553.262.4

Т. П. ЖУЗЕ, В. И. СЕРГЕЕВИЧ, В. Ф. БУРМИСТРОВА, Е. А. ЕСАКОВ

О РАСТВОРИМОСТИ УГЛЕВОДОРОДОВ В ВОДЕ В ПЛАСТОВЫХ УСЛОВИЯХ

(Представлено академиком П. А. Ребиндером 12 VI 1970)

Для оценки роли воды в процессах образования и разрушения нефтяных месторождений изучена растворимость углеводородов в чистой воде, в воде, насыщенной газами при давлениях до 330 атм., и в минерализованной воде. Исследование проведено в интервале температур 30—150°.

В геологической литературе не раз высказывалось предположение о большей растворимости жидких углеводородов в воде, насыщенной природным газом, чем в чистой воде (^{1, 2}), но экспериментально это предположение не было проверено.

Мы исследовали растворимость углеводородов в различных водах статическим методом в аппаратуре высокого давления, описанной в (³). Жидкий углеводород, растворившийся в воде в условиях опыта, экстрагировался из нее хлороформом, и экстракт анализировался на газожидкостном хроматографе Хром-1. Метод анализа позволял обнаружить 1 мг углеводорода в 100 г воды. Исследованные жидкие углеводороды и газы были высокой степени чистоты, за исключением метана, содержавшего 2% примеси азота.

Полученные данные представлены на рис. 1—3 и в табл. 1 и 2. Изобары растворимости бензола, толуола и метилциклогексана в чистой воде (рис. 1, 2 и 3) указывают на непрерывное повышение растворимости этих веществ с температурой, что уже отмечалось в литературе (^{4, 5}). Эта зависимость особенно резко выражена у ароматических углеводородов, которые растворяются в воде лучше, чем углеводороды других классов с таким же числом атомов углерода в молекуле. Растворимость *n*-гептана в воде при невысоких температурах лежала за пределами чувствительности метода анализа. При 143° она составляла всего 4 мг в 100 г воды. Известно (^{4, 5}), что растворимость углеводородов в воде падает с увеличением их молекулярного веса в гомологическом ряду.

Сопоставление изобар на каждом из рис. 1—3 показывает, что насыщение воды газом приводит, как правило, к понижению в различной степени растворимости в ней жидких углеводородов в зависимости от природы углеводорода и газа, температуры и давления. Так, растворимость бензола в воде (рис. 1) последовательно понижается при насыщении ее азотом, гелием, метаном, углекислым газом и пропаном. Большее насыщение воды газом вызывает и большее понижение растворимости углеводорода (рис. 2, кривые 3, 3').

На изобарах растворимости бензола в воде, насыщенной азотом при 334 атм., и толуола в воде, насыщенной при 334 атм. метаном, в интервале 120—140° наблюдается нарушение плавного хода, которое, возможно, связано с перестройкой молекулярной структуры воды под влиянием большого количества растворенного в ней газа. Вода, насыщенная N₂ и CH₄ при 164 атм., не дает никаких аномалий на изобарах растворимости жидких углеводородов. Плавными являются и изобары растворимости метилциклогексана в чистой воде и воде, насыщенной N₂ при 164 и 334 атм. (рис. 3).

Растворимость смеси углеводородов в воде, насыщенной газом, меньше, чем в чистой воде (табл. 1). Полученные данные показывают, что суммирование данных по растворимости индивидуальных углеводородов не дает значения растворимости смеси углеводородов в воде ⁽⁶⁾: экспериментально найденная растворимость исследованной смеси примерно на 50% ниже, чем рассчитанная путем суммирования.

Влияние электролитов на растворимость в воде жидких углеводородов изучалось на мо-

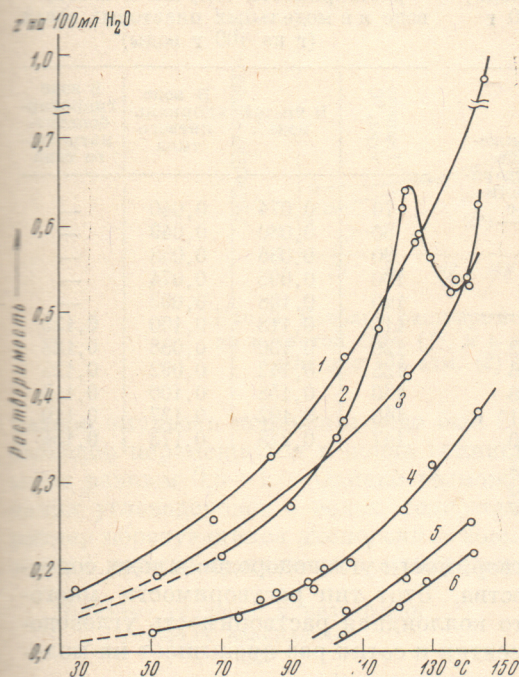


Рис. 1

Рис. 1. Изобары растворимости бензола в чистой воде (1) и воде, насыщенной при 334 атм. азотом (2), гелием (3), метаном (4), CO_2 (5), пропаном (6)

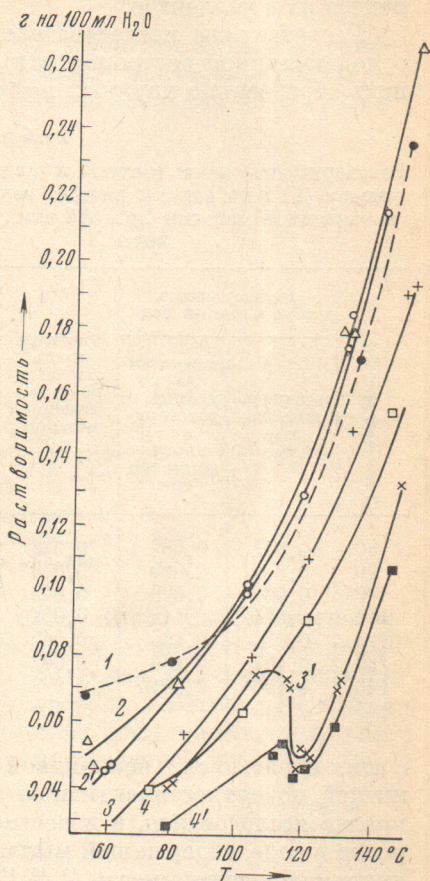


Рис. 2

Рис. 2. Изобары растворимости толуола. В чистой воде (1), в воде, насыщенной азотом (2, 2'), метаном (3, 3'), в смеси с метилциклогексаном в воде (4), в смеси с метилциклогексаном в воде, насыщенной метаном (4'). 2, 3 — при 164 атм., 2', 3', 4 — при 334 атм.

делях двух типичных пластовых вод нефтяных месторождений: хлоркальциевой и гидрокарбонатно-натриевой с минерализацией 116 и 11,3 г/л соответственно. Растворимость толуола в воде хлоркальциевого типа в интервале 80—145° оказалась на 35—45% ниже, чем в чистой воде (см. табл. 2). Следует отметить, что в этом случае на изобаре растворимости в интервале температур 115—130° наблюдается такое же нарушение хода кривой, которое наблюдалось и на изобаре растворимости толуола в воде, насыщенной метаном при 334 атм. Растворимость толуола в воде гидрокарбонатного типа при 115—125° оказалась очень близкой к растворимости толуола в чистой воде, а при 130—145° — значительно ниже.

Следует отметить, что присутствие в воде жидких углеводородов приводит к увеличению растворимости газов в ней. Этим обстоятельством, видимо, объясняются многочисленные наблюдения о большей газонасыщенности подземных вод, контактирующих с нефтяными залежами, по сравнению с фоновыми значениями в этих водах ⁽⁷⁾.

Выводы, полученные нами, о закономерности влияния на растворимость жидких углеводородов в воде насыщения ее газом или присутствия электролитов позволяют более точно оценить возможные масштабы процесса извлечения углеводородов из материнских пород водой в виде истинного раствора и переноса их в коллектор.

Расчеты ряда исследователей (^{6, 8, 9}) показали, что на основе данных о молекулярной растворимости углеводородов в чистой воде трудно объяснить образование крупных нефтяных месторождений. Естественно в связи

Таблица 1

Растворимость смеси толуола и метилцикло-
гексана (1:1 по весу) в чистой воде и воде,
насыщенной метаном при 334 атм., г/100 г
воды

Температура, °С	Растворимость смеси в чистой воде		Растворимость смеси в воде, насыщенной метаном, (б)	Понижение растворимости $\frac{a-b}{a}$ (%)
	экспериментальные данные (а)	подсчитанная по данным о растворимости чистых компонентов		
80	0,042	0,083	0,028	33
90	0,049	0,089	0,036	26
100	0,060	0,099	0,043	28
110	0,074	0,112	0,051	31
120	0,090	0,135	0,045	50
130	0,107	0,164	0,062	42
140	0,130	0,2010	0,073	33
145	0,145		0,106	27

Таблица 2

Сопоставление сглаженных данных о растворимости толуола в чистой воде и в модельных пластовых водах (г на 100 г воды)

Температура, °С	В чистой воде	В воде хлоркальциевого типа	В воде гидрокарбонатно-натриевого типа
70	0,074	0,040	—
80	0,080	0,049	—
90	0,086	0,058	—
100	0,095	0,074	—
110	0,108	0,093	—
115	0,118	0,100	0,125
120	0,130	0,088	0,128
125	0,142	0,092	0,125
130	0,158	0,100	0,115
140	0,192	0,133	0,110
147	0,228	0,173	0,154

с этим обратиться к коллоидной растворимости углеводородов в воде, содержащей поверхностноактивные вещества. Этот тип растворимости многократно исследовался, и известно, что коллоидная растворимость углеводородов в воде, содержащей мыла, в десятки и сотни раз превышает их молекулярную растворимость (^{4, 10, 11}).

Однако исследования последних лет показали, что хотя в подземных водах и присутствуют поверхностноактивные вещества типа мыл жирных и нафтеновых кислот, их концентрация намного ниже, чем критические концентрации мицеллообразования (к.к.м.).

В подавляющем большинстве случаев суммарная концентрация жирных и нафтеновых кислот в подземных водах равна единицам, редко — 2—3 десяткам мг/л; например, для одного района опубликована величина в 200 мг/л (^{12, 13}). Величины же к.к.м. для мыл жирных кислот с цепочкой в 11, 13 и 15 атомов углерода будут при 25° порядка 6000, 1700 и 650 мг/л. Известно, что с повышением температуры к.к.м. увеличивается, а в присутствии электролитов — понижается. Например, к.к.м. лаурата натрия при 25° равна 5800 мг/л, а при введении в воду 32 г NaCl она уменьшается до 2700 г/л (¹⁴).

Большая разница между значениями к.к.м. мыл жирных и нафтеновых кислот и реальным содержанием их в подземных водах не позволяет пока использовать механизм коллоидной растворимости углеводородов в воде для объяснения процесса аккумуляции углеводородов, рассеянных в осадочных породах, в залежь. Для решения этой задачи следует более детально изучить возможность переноса углеводородов из материнских пород в коллектор в виде высокодисперсной эмульсии. В связи с этим представляет интерес явление квазиспонтанного образования эмульсии в статических условиях существования двух жидких фаз (¹⁵⁻¹⁹). Обязательным условием та-

кого механизма образования эмульсий является присутствие в одной из фаз поверхностноактивного вещества. Квазиспонтанное эмульгирование возникает вследствие перераспределения молекул поверхностноактивного вещества между обеими фазами и происходит при межфазном натяжении, далеком от его критического значения (¹⁸, ¹⁹).

Недавно было опубликовано определение дисперсности эмульсии, самопроизвольно образовавшейся в стеклянном капилляре на границе ксилол — вода, в которой содержалось поверхностноактивное вещество (¹⁹). Размер

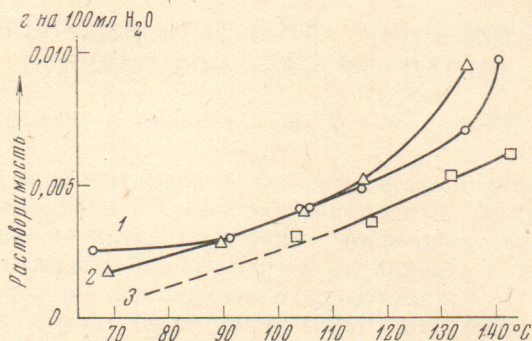


Рис. 3. Изобара растворимости метилциклогексана в чистой воде (1), и в воде, насыщенной азотом при 164 атм. (2) и при 334 атм (3)

капель эмульсии ксилола в воде был 0,02—0,04 μ . Такие капельки смогут свободно перемещаться в порах глинистых пород, размер которых принимают равным 0,5—1 μ . Однако возможность квазиспонтанного эмульгирования углеводородов в водах, содержащихся в порах материнских пород, размер образующихся дисперсий и возможность их фильтрации через указанные породы нуждаются в экспериментальной проверке.

Институт геологии и разработки
горючих ископаемых
Москва

Поступило
7 V 1970

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ М. Ф. Двали, Генезис нефти и газа, М., 1967, стр. 370. ² В. А. Соколов, Процессы образования и миграции нефти и газа, М., 1965, стр. 170. ³ В. И. Сергеевич, Т. П. Жузе и др., Миграция нефти и газа и фазовые равновесия в углеводородных системах при высоких давлениях, М., 1969. ⁴ М. И. Гербер, Автореф. и реф. научн. тр. Всесоюз. нефт. н.-и. геол.-разв. инст., в. 19, 1957. ⁵ А. А. Польстер, Ю. А. Висковский и др., Физико-химические особенности и гидрогеологические факторы миграции природных растворов, в. 16, 2, Л., 1967. ⁶ А. М. Волков, Влияние вертикальной миграции флюидов на формирование залежей нефти и газа, М., 1968, стр. 244. ⁷ Е. Е. Белякова, Матер. Всесоюз. н.-и. геол. инст., нов. сер., в. 18 (1956). ⁸ M. Poulet, Rev. Inst. Franc. Petrol., 23, № 2, 159 (1968). ⁹ B. Tissot, Rev. Inst. Franc. Petrol., 21, № 11, 1621 (1966). ¹⁰ E. G. Baker, Science, 129, № 3353, 871 (1959). ¹¹ З. Н. Маркина, ДАН, 109, 1156 (1956). ¹² В. А. Брызгалов, А. Д. Семенов, Органическое вещество подземных вод и его значение для нефтяной геологии, М., 1969. ¹³ З. С. Герасюто, Органическое вещество подземных вод и его значение для нефтяной геологии, М., 1967. ¹⁴ К. Шинода, Т. Накава и др., Коллоидные поверхностно-активные вещества, М., 1966. ¹⁵ A. Kaminski, I. W. McBain, Proc. Roy. Soc., Ser. A, № 198, 447 (1949). ¹⁶ I. W. McBain, T. H. Woo, Proc. Roy. Soc., № 913, 182 (1937). ¹⁷ I. W. McBain, E. Hutchinson, Solubilization and Related Phenomena, N. Y., 1955. ¹⁸ П. А. Ребиндер, Колл. журн., 20, № 5, 527 (1958). ¹⁹ С. А. Никитина, О. С. Мочалова, Колл. журн., 30, № 2, 264 (1968).